

Patent Publication No. 02 - 023494

Publication Date: May 24, 1990

Patent Application No. 61-131212

Filing Date: June 05, 1986

Laid-Open Publication No. 62-288161

Laid-Open Publication Date: December 15, 1987

Assignee: Krosaki Corporation

**TITLE OF THE INVENTION:** Production Method of  $\text{ZrO}_2$ -CaO-containing Immersion Nozzle for Continuous Casting

**[CLAIM]**

A method of producing a  $\text{ZrO}_2$ -CaO-containing immersion nozzle for continuous casting, comprising;

adding an organic binder to a mixture of 16 to 35 weight% of CaO, 0.5 to 5 weight% of at least one selected from oxides of group-III and group-IV elements in the periodic table, 20-95 weight% of calcium zirconate-based clinker containing a primary component of  $\text{CaZrO}_3$  as a mineralogical composition, 5 to 50 weight% of graphite and 1 weight% or less of metallic silicon,

shaping the mixture with the binder into a desired product, and  
burning the product in a non-oxidation atmosphere.

## ⑫ 特許公報(B2)

平2-23494

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)5月24日

C 04 B 35/48  
B 22 D 11/10  
C 04 B 35/02

3 3 0

A  
S  
Z7412-4G  
6411-4E  
8924-4G

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ZrO<sub>2</sub>-CaO含有連続鋳造用浸漬ノズルの製造方法

⑯ 特 願 昭61-131212

⑰ 公 開 昭62-288161

⑱ 出 願 昭61(1986)6月5日

⑲ 昭62(1987)12月15日

⑳ 発 明 者 鹿 野 弘 福岡県北九州市八幡西区日吉台3-24-6  
 ㉑ 発 明 者 飯 塚 祥 治 福岡県北九州市八幡西区三ヶ森2-6-18  
 ㉒ 発 明 者 金 子 俊 明 福岡県北九州市八幡西区則松2-4-10  
 ㉓ 出 願 人 黒崎窯業株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 小 堀 益 外2名  
 審 査 官 岡 田 万 里

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 重量比でCaOを16~35重量%、元素周期律表のⅢ族及びⅣ族元素の酸化物から選ばれた一種又は二種以上を0.5~5重量%、鉍物組成としてCaZrO<sub>3</sub>を主成分とするカルシウムジルコネート系クリンカー20~95重量%、黒鉛5~50重量%、金属シリコン1重量%以下からなる混合物に有機質バインダーを添加し成形後、非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とするZrO<sub>2</sub>-CaO含有連続鋳造用浸漬ノズルの製造方法。

## 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、鋼の連続鋳造用ノズル、特にノズル閉塞を起こしやすいAlを多く含有する鋼種に使用するノズルとして有効なZrO<sub>2</sub>-CaO含有連続鋳造用ノズルの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

鋼の連続鋳造用ノズルとしては、取鍋-タンディツシュ間を結ぶロングノズル、タンディツシュ-モールド間のタンディツシュノズル及び浸漬ノズル等が挙げられる。このうち、特に長尺のロングノズル、浸漬ノズルにおいては、耐スポーリング、耐摩耗性、耐食性等に対する要求が厳しい。この要求を満足させるものとして、現在ではこのアルミナー黒鉛質が主たる材料として使用されている。

このアルミナー黒鉛質ノズルは、高強度、高耐食性を有するアルミナ粒と耐スポーリング性に優れた黒鉛とを組み合わせることにより、耐スポーリング、耐摩耗性、耐食性等の性質を満足するものである。しかし、特にAlを多く含む鋼種に対してこのアルミナー黒鉛質ノズルを使用するとき、鋼中にあるAlの酸化により生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が耐火物壁に析出しやすい欠点がある。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出が進行するとき、ノズル閉塞が生じ易い。

このノズル閉塞を防ぐ手段として、従来から多くの提案が行われている。たとえば、特開昭57-71860号公報においては、CaOを含有させることにより、優れたノズル閉塞効果を黒鉛質ノズルに付与している。このCaOの添加は、主として次のような理由によりノズル閉塞防止に効果があるものと考えられる。

特殊な成分を除き、CaOと他の成分との間における液相生成温度は、溶鋼の凝固温度より相当に低く、しかもCaO含有非金属介在物は浮上しやすい。この高い液相生成傾向及び浮上性に起因し、れんがの表面ではCaO含有非金属介在物の析出が少ない。また、CaOは、スラグ成分(Fe酸化物、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とよく反応する。

以上のことから、CaO含有連続鋳造用ノズルの内壁では、溶鋼から析出したアルミナはすみやかにノズル材質中のCaO成分と反応し液相となる。

3

したがって、耐火物壁でアルミナが成長しノズル閉塞を起こすことが少なくなる。

このように、ノズル材質中に適当な量のCaO成分を含有させることは、ノズル閉塞を防ぐ上で大きな効果がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、CaOを添加したノズルにあつては、その物性が基地であるアルミナ-黒鉛質ノズルと異なるため、次のような問題が新たに生じる。

まず、CaOの熱膨張が大きいことが掲げられる。1000℃における $Al_2O_3$ の膨張率が約0.8%、 $ZrO_2$ の膨張率が約0.9%であるのに対し、焼結カルシア原料の膨張率は約1.3%と大きなものである。このため、耐火物が不均一な温度分布を生じるような加熱を受けると、材料内部に大きな熱応力を発生する。したがって、このCaO含有耐火物を連続製造用ノズルのようなものには適用しにくい。

また、CaOは、常温でも水と激しく反応して消化しやすい。そのため、耐火物原料及び焼成耐火物の取り扱いに注意が必要となる。

そこで、本発明は、熱膨張及び消化性に起因する問題を生じないCaO原料を使用することにより、優れた連続製造用浸漬ノズルを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の $ZrO_2$ -CaO含有連続製造用浸漬ノズルの製造方法は、その目的を達成するため、重量比でCaOを16~35重量%、元素周期律表のⅢ族及びⅣ族元素の酸化物から選ばれた一種又は二種以上を0.5~5重量%、鉍物組成として $CaZrO_3$ を主成分とするカルシウムジルコネート系クリンカー20~95重量%、黒鉛5~50重量%、金属シリコン1重量%以下からなる混合物に有機質バインダーを添加し成形後、非酸化性雰囲気中で焼成することとを特徴とする。

なお、カルシウムジルコネートにZr及びHfが含まれていることから、本明細書における前記元素周期律表のⅢ族及びⅣ族元素の含有量としては、これらの元素を除いた量で計算している。

〔作用〕

本発明者等は、前述したCaOの優れた性質を活かし、且つ熱膨張及び消化性に起因する欠点を解消する材料を見つけるべく、種々のCaO系原料を

4

調査・検討した。その結果、カルシウムジルコネート系クリンカーをCaO成分として使用することが効果的であることを見出した。

このカルシウムジルコネート系クリンカーは、CaOの含有量が16~35%である。これを鉍物組成的にみると、 $CaZrO_3$ を主とし、これに微量のⅢ族及びⅣ族の酸化物が含まれている。そして、過剰のCaOは、それらとの組成物になつて固定されている。このため、該カルシウムジルコネート系クリンカーは、安定化ジルコニアと同じく低膨張であり、且つ耐消化性に優れている。

ただし、このカルシウムジルコネート系クリンカーに含まれる成分は、低融点のことが多い。そこで、Ⅲ族、Ⅳ族の酸化物の含有量は少ない方が好ましい。その好適な量は、1.5%以下である。また、カルシウムジルコネート系クリンカーの配合量は、20%未満ではアルミナ付着防止効果がないので、20~95%の範囲に調整する。

次に、黒鉛についてみると、使用される黒鉛の種類としては鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、キツシュ黒鉛等の粉末状のものがある。このうち、耐食性、耐熱衝撃性という機能を考え合わせると、天然の鱗状黒鉛が優れている。この黒鉛粉末は、5%未満では耐熱衝撃性が不充分であり、50%を超えると黒鉛の軟らかい性質が支配的となつて摩耗損傷が大きくなるので不適当である。そこで、黒鉛含有量は、5~50%の範囲に調整する。

更に、金属シリコンは、黒鉛の酸化防止及び強度発現のため焼結剤として添加される。この金属シリコンは、少量でもその効果は大きく、逆に過剰に添加すると耐食性、耐スポーリング性が低下する。したがって、金属シリコンの含有量を1%以下とした。

また、耐食性、耐酸化性等の向上のために、ジルコニア、SiC等を添加することも可能である。

〔実施例〕

本発明を実施例に基づいて説明する。

第1表において、実施例1~3は本発明の範囲にあり、比較例1は特開昭56-37275号に記載されている範囲のもの、比較例2は従来の技術で述べたアルミナ黒鉛質、比較例3はCaOを主成分とする酸化物でそれぞれ作られた連続製造用浸漬ノズルである。

第 1 表

配合及び品質	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
黒鉛粉	22	22	22	20	25	25
カルシウムジルコネート (CaO 31%) 0.5mm>	77	50	50	77		
ジルコニア 0.5mm>		27	27		20	
マグネシア 0.5mm>						68
カルシア 0.5mm>						
アルミナ 0.5mm>					33	
熔融シリカ 0.5mm>					15	
金属シリコン 0.074mm>	1	1	1	3	4	4
SiC 0.074mm>					3	3
かさ比重	2.69	2.60	2.81	2.70	2.29	2.25
見掛気孔率 (%)	19.1	18.4	18.1	15.3	17.5	19.5
圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	220	215	225	254	268	196
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	50	64	78	115	90	58
耐食性指数 (注1)	65	60	50	95	100	125
耐スポーリング性(注2)	良	良	良	不良	良	不良
耐消化性 (%) (注3)	0.05	0.10	0.03	—		25.8
アルミナの付着 (注4)	なし	なし	なし	—	あり	—

注1：高周波溶解炉に電解鉄とモールドパウダーを入れ、1600℃で60分浸漬したときの電解鉄—モールドパウダー界面の減寸率を、比較例を100とした指数として示した。この指数が小さいものほど、耐食性が良好である。

注2：円心炉で1400℃に加熱後水冷したときの亀裂の発生状態で表した。亀裂が発生するものは、耐スポーリング性が劣る。

注3：3kg×2時間のオートクレーブテスト後の重量増加率で示した。この数値が小さいものほど、耐消化性が良好である。

注4：高周波溶解炉に電解鉄とアルミニウムを入れ1600℃で60分浸漬した後のアルミナの付着状態で示した。

以上の配合に適量のフェノール樹脂を添加し混練した後、1200kg/cm<sup>2</sup>でラバー成形し、非酸化雰囲気中で焼成した後、品質を測定した。その結果を、配合割合と共に第1表に示す。

実施例1～3の連続铸造用浸漬ノズルは、いずれも耐食性、耐スポーリング性に優れており、またアルミニウムを含む溶鋼に浸漬した場合、優れた付着防止効果を発揮している。

これに対して、比較例1は耐食性、耐スポーリング性が劣っており、比較例2は付着防止効果が見られない。また、比較例3は耐スポーリング性

及び耐消化性が劣っている。

### 35 〔発明の効果〕

以上に説明したように、本発明のZrO<sub>2</sub>—CaO含有連続铸造用浸漬ノズルの製造方法においては、カルシウムジルコネート系クリンカーを含有させることにより、従来のアルミナ—黒鉛質及びCaO含有耐火物で作られた連続铸造用浸漬ノズルに比較し、アルミナ付着防止効果、耐食性、耐スポーリング性、耐消化性のいずれにおいて優れている。